I.

Darstellung
von
Akridonen und Xanthonen
aus arylirten Anthranil- resp. Salicylsäuren.

II.

STUDIEN
über die
Darstellung aliphatischer, ungesättigter Amine.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

HANS P. LABHARDT
AUS ST. GALLEN.

ZÜRICH
BUCHDRUCKEREI W. CORADI-MAAG
1907

I.

Darstellung

von

Akridonen und Xanthonen

aus arylirten Anthranil- resp. Salicylsäuren.

II.

STUDIEN

über die

Darstellung aliphatischer, ungesättigter Amine.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS P. LABHARDT

AUS ST. GALLEN.

ZÜRICH

BUCHDRUCKEREI W. CORADI-MAAG

1907

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *R. Nietzki* und Prof. Dr. *F. Fichter*.

Basel, den 28. November 1906.

Der Dekan:

Prof. Dr. Karl VonderMühll.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Ecole de Chimie der Universität Genf und der zweite Teil im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. *C. Graebe* und Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki,* ganz besonders aber Herrn Dr. *F. Ullmann* und Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit sowohl, als auch für die mir bei deren Ausführung erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dem Andenken meiner lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0155

Erster Teil.

Darstellung von Akridonen und Xanthonen

aus

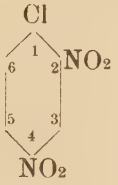
arylirten Anthranil- resp. Salicylsäuren.

EINLEITUNG.

Wie man weiss, ist die Ersetzbarkeit des Halogenatoms in einem aromatischen Kern durch andere Gruppen gebunden an das Vorhandensein von einer oder mehreren Nitrogruppen, deren Anzahl und Stellung in Bezug auf das Halogenatom für die Beweglichkeit des letztern in Betracht kommt.

Haben wir zum Beispiel nur eine Nitrogruppe neben dem Halogenatom, so erfolgt der Austausch desselben gegen den Anilinrest nur dann, wenn die Nitrogruppe sich in Orthostellung zum Halogenatom befindet. Ist die Nitrogruppe in Metastellung, so ist es unmöglich das Halogenatom gegen eine Anilidogruppe auszutauschen; ist sie dagegen in Parastellung, so geschieht die Substitution des Chloratoms durch den Anilinrest nur sehr schwer.

Ist dagegen eine zweite Nitrogruppe vorhanden, so erfolgt der Ersatz des Halogenatoms durch den Anilinrest mit grosser Leichtigkeit; das geht hervor aus dem Verhalten des Dinitrochlorbenzols wo die Nitrogruppen sich in den Stellungen 2,4 zum Chloratom befinden.

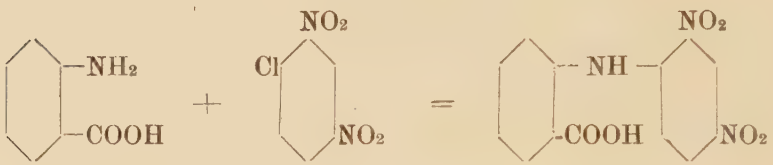


Die Reaktionsfähigkeit wird noch gesteigert durch das Hinzutreten einer dritten Nitrogruppe, wie zum Beispiel im Pikrylchlorid wo sich die Nitrogruppen in 2,4, 6-Stellung in Bezug auf das Chloratom befinden.

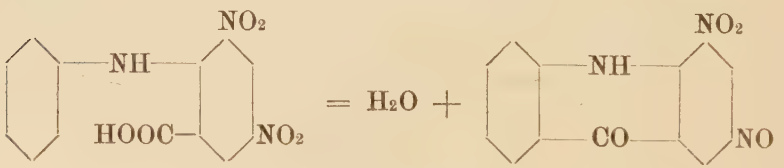
Wie *Schöpf*[1]) gezeigt hat, lässt sich auch beit partieller Ersetzung der Nitrogruppen durch eine andere Atomgruppe mit negativem Charakter, zum Beispiel die Carboxylgruppe ein fast gleich leichter Austausch des Halogenatoms durch den Anilinrest bewirken.

Die Reaktion zwischen Benzolderivaten mit ersetzbaren Halogenatomen und Anilinabkömmlingen beziehungsweise Phenolen lieferte mir das Ausgangsmaterial für die Synthesen nitrirter Akridone und Xanthone.

Schon *F. Jourdan*[2]) hat gezeigt, dass 2,4-Dinitrochlorbenzol bei der Kondensation mit Anthranilsäure eine Dinitrodiphenylamincarbonsäure liefert, nach der Gleichung:



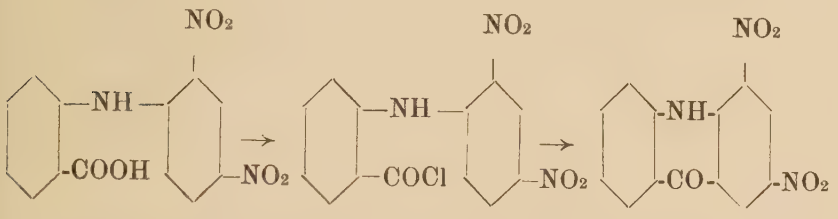
Indes gelang es ihm nicht, aus der Dinitrodiphenylamincarbonsäure in glatter Reaktion das Dinitrokridon darzustellen. Er verwandte als Wasserabspaltungsmittel konzentrirte Schwefelsäure, was eine ungewünschte Sulfurirung herbeiführte. Bei einer ähnlichen Säure, dem Kondensationsprodukt aus Dinitrochlorbenzoësäure und Anilin führt nach den Angaben von *P. Cohn*[3]) konzentrirte Schwefelsäure zum Dinitroakridon.



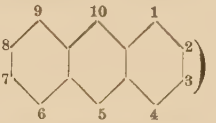
Ich habe nun gefunden, dass der Ringschluss bei der *Jourdan*schen Dinitrodiphenylamincarbonsäure sich sehr bequem und quantitativ

[1]) B. 22. 3282
[2]) B. 18. 1444
[3]) Centrbl. 1901. II. 546

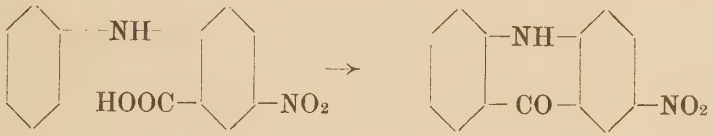
bewirken lässt durch die gleichzeitige Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid; als Zwischenprodukt entsteht das Chlorid der Säure:



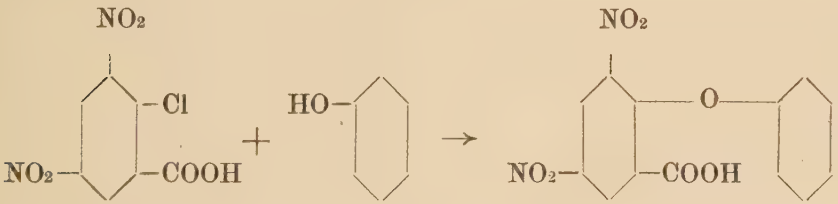
und als Endprodukt das 1,3-Dinitroakridon (nummeriert nach *Richter's* Tabellen der Kohlenstoffverbindungen I. B. S. 24.



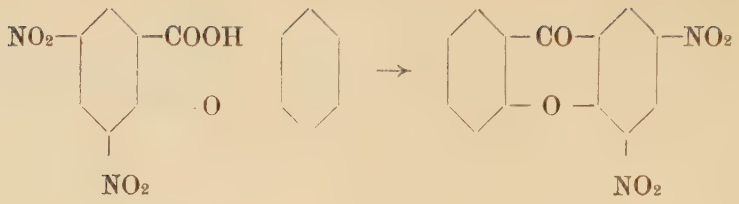
Derselbe Ringschluss mit Hilfe derselben Reagentien gelang auch bei der aus Nitrochlorbenzolcarbonsäure und Anilin erhältlichen Nitrodiphenylamincarbonsäure. So erhielt ich das 3-Mononitroakridon.



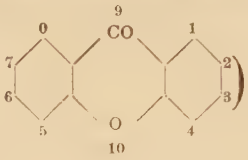
Dieselbe Art des Ringschlusses liess sich aber noch auf eine ganz andere Körperklasse ausdehnen. Durch Kombination der oben erwähnten Dinitrochlorbenzoësäure mit Phenol entsteht die *Dinitrophenyläthersalicylsäure,*



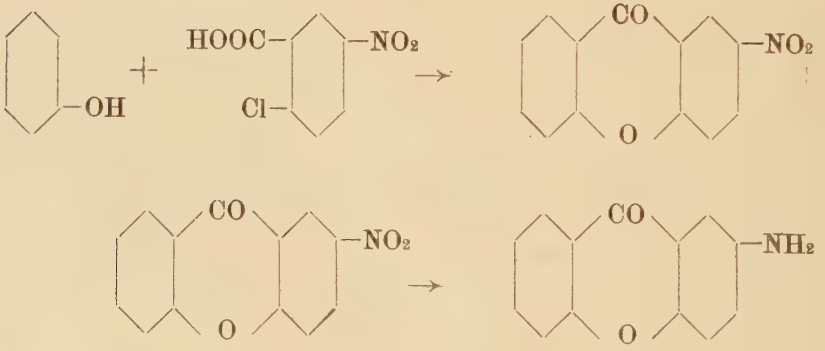
die bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid das 2,4-Dinitroxanthon gibt:



(Nummerirung des Xanthonkerns nach *Richters* Tabellen der Kohlenstoffverbindungen I. Bd. S. 24.

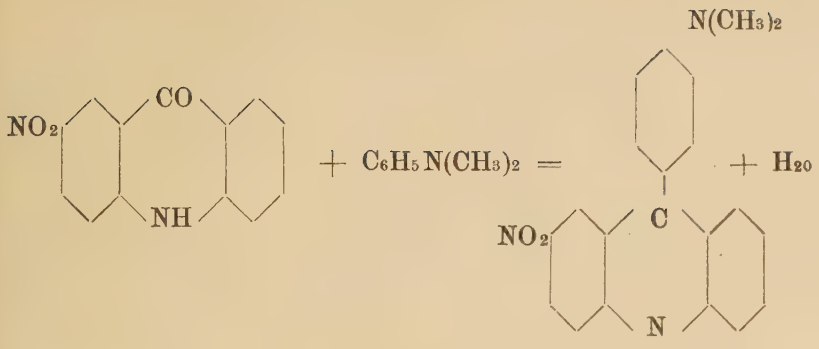


Zum Zweck der Gewinnung eines Mononitroxanthons suchte ich auch die Nitrochlorbenzoësäure mit Phenolnatrium in Reaktion zu bringen; indes verläuft die Kondensation in diesem Falle nur bei Anwesenheit von Kupferpulver als Katalysator. Die so erhaltene Nitrophenyläthersalicylsäure gibt bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid das 2-Nitroxanton.



Das 2-Nitroxanthon liefert bei der Reduktion das intensiv gelb, gelb gefärbte 2-Amidoxanthon.

Zum Schluss beschreibe ich die Kondensationen von Mono- und Dinitrokridon mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel. Dabei werden Phenylakridinderivate gebildet.


NO2
CO
NH
+ C6H5N(CH3)2 =
N(CH3)2
+ H20
NO2
C
N

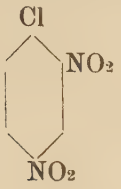
EXPERIMENTELLER TEIL.

Da ich bei der Herstellung der Ausgangsmaterialien zum Teil vorteilhaftere, als die bisher bekannten Methoden ausgearbeitet habe, so gebe ich im experimentellen Teil auch die Beschreibung der Darstellung bekannter Präparate mit ausführlichen Vorschriften.

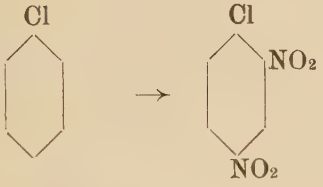
1. Chlorbenzol.

Man gibt in einen Rundkolben von 400 ccm. Inhalt 40 gr. Kaliumpermanganat und lässt mittelst Tropftrichters 250 ccm. konzentrirte Salzsäure zufliessen. Das sich entwickelnde Chlor reinigt und trocknet man durch zwei Waschflaschen. Hinter diesen befindet sich ein mit 60 gr Benzol und 1 gr. Eisenspänen beschickter Kolben, welcher mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist. Am obern Ende des Kühlers hängt eine Pipette, deren untere Mündung direkt über einem Wasserniveau endigt. Um die Reaktion zu beschleunigen, erhitzt man das Benzol gelinde; in kurzer Zeit wird fast alles Chlor absorbirt und die Flüssigkeit färbt sich braun. Nachher fraktionirt man das Produkt mittelst eines Perlaufsatzes, wobei das Monochlorbenzol bei einer Temperatur von 127°—128° übergeht. Ausbeute 52 gr.

2. Dinitrochlorbenzol.

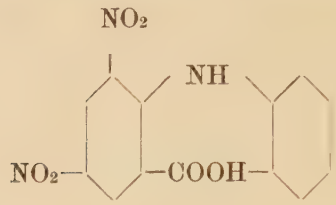


Durch Nitriren des Monochlorbenzols stellte ich das Dinitrochlorbenzol dar.



Zu diesem Behuf giesst man 20 gr. Chlorbenzol in kleinen Portionen in 50 ccm. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.51, wobei sich jeder Tropfen des Chlorbenzols sofort auflöst. Von Zeit zu Zeit kühlt man den Ballon durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Wenn alles Chlorbenzol eingetragen ist, gibt man in die rote Lösung (ein Gemisch von Ortho- und Paranitrochlorbenzol) 50 ccm. konzentrirte Schwefelsäure, indem man den Kolben heftig schüttelt. Die Lösung erhitzt sich und das gebildete Dinitrochlorbenzol scheidet sich als gelbes Oel aus. Alsdann erwärmt man noch ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad und giesst hierauf die Lösung in eine mit Eis gefüllte Porzellanschale, wobei das Dinitrochlorbenzol als hellgelber, fast weisser Niederschlag ausgefällt wird. Man saugt ab und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat neutral reagirt. Nachher löst man in ca. 90 ccm. kochendem Alkohol, worauf beim Erkalten das Produkt als kristallinisches Pulver ausfällt. Man erwärmt noch zum Trocknen auf dem Wasserbade, wobei das Pulver zu einem leicht gelblich gefärbten Brei zusammenschmilzt und erhält schliesslich eine Ausbeute von 32 gr. Dinitrochlorbenzol vom Schmelzpunkt 51 °.

3. 2,4-Dinitrodiphenylamincarbonsäure.



Die 2,4-Dinitrodiphenylamincarbonsäure wurde dargestellt nach den Angaben von *Jourdan* [1]); nämlich durch Kondensation von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Anthranilsäure. Zu diesem Zwecke löste ich molekulare Mengen von Dinitrochlorbenzol und Anthranilsäure in Alkohol auf, fügte alsdann Ammoniak im Überschuss dazu und erhitzte so lange auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung, bis sich die Lösung dunkelgelbrot färbt und die Flüssigkeit sich mit rubinroten Kriställchen von starkem Glanz erfüllt. Dieselben stellen das Ammoniumsalz der 2,4-Dinitrodiphenylamincarbonsäure dar.

Das Ammoniak wirkt hauptsächlich als Neutralisationsmittel für die gebildete Salzsäure. Die Reaktion verläuft quantitativ und bei grösseren Mengen so stürmisch, dass man das Wasserbad entfernen muss. Die Umsetzung vollzieht sich innerhalb zwei Stunden. Nach dem Erkalten überlässt man das Reaktionsgemisch längere Zeit der Ruhe und saugt alsdann die Kristallmasse gut ab, unter fortwährendem Auswaschen mit verdünntem Alkohol. Das getrocknete Ammoniumsalz rührt man mit Alkohol zu einem dicken Brei an und zersetzt mit etwas konzentrirter Salzsäure; die ausgeschiedene Dinitrodiphenylamincarbonsäure wird abfiltrirt und gut mit Alkohol nachgewaschen.

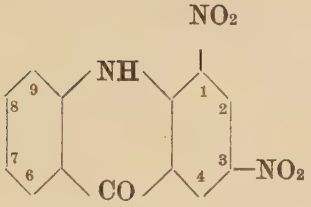
Ausbeute: 94—96 % der Theorie.
Schmelzpunkt: 263 °.

Die Dinitrodiphenylamincarbonsäure ist ganz wenig löslich in kaltem Wasser; leichter löslich in Alkohol und Äther, ferner mit gelblicher Farbe löslich in Benzol und Eisessig; in Schwefelsäure mit brauner und in Natronlauge mit roter Färbung.

---

[1]) B. 18. 1448

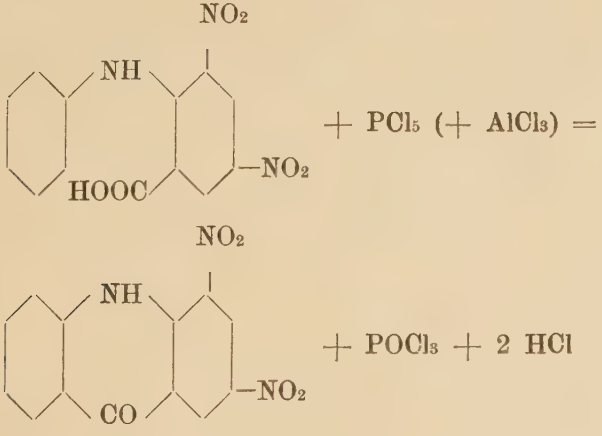
4. 1,3-Dinitroakridon.



Nachdem ich eine grosse Anzahl von Versuchen gemacht hatte, um mittelst Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid zum Kondensationsprodukt zu gelangen, fand ich, dass die Reaktion unter folgenden Bedingungen am günstigsten stattfindet:

1 gr. Dinitrodiphenylamincarbonsäure wurde zugleich mit 0,8 gr. Phosphorpentachlorid in 15 gr. thiophen- und wasserfreiem Benzol aufgelöst. Die zur Reaktion nötigen Kolben und Kühler müssen, damit die Umsetzung glatt verläuft, vollständig trocken sein. Man kocht nun auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung der beiden Substanzen und fügt alsdann nach dem Erkalten der Flüssigkeit 1 gr. Aluminiumchlorid hinzu. Darauf wird während ungefähr einer halben Stunde zum Sieden erhitzt, bis Dunkelfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nach dem Erkalten fügt man einige Tropfen Salzsäure und ca. 30 ccm. Wasser hinzu und destillirt das Benzol ab.

Das Dinitroakridon scheidet sich dann als gelbrotes, kristallinisches Pulver aus. Die Umsetzung dürfte sich nach folgender Gleichung vollziehen:



Der kristallinische Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und stark nachgewaschen mit kaltem Wasser. Um das Produkt von unveränderter Dinitrodiphenylamincarbonsäure zu befreien, rührt man es mit verdünnter Natriumcarbonatlösung zu einem Brei an, erhitzt und filtrirt heiss, wobei die unveränderte Säure in Lösung geht und nachher durch Ausfällen mit konzentrirter Salzsäure zurückgewonnen werden kann. Der Niederschlag auf dem Filter wird gut mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf er braungelbe Färbung annimmt. Um das 1,3-Dinitroakridon rein zu erhalten, kristallisirt man es aus Nitrobenzol um, aus dem es sich in Form goldglänzender Blättchen ausscheidet. Das Nitrobenzol wird durch Nachspühlen mit etwas Alkohol verdrängt.

Die Ausbeute beträgt 75—80 % der Theorie. Der Schmelzpunkt des Dinitroakridons liegt über 350 °: ich habe ihn nicht genauer bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Ziffern:

0,1318 gr. Substanz: 0,2639 gr. CO_2, 0,0296 gr. H_2O
0,1160 gr. Substanz: 17 ccm. N (23°, 730 mm.)

$C_{13}H_7O_5N_3$

Berechnet:	54,72 % C;	2,47 % H;	14,74 % N.
Gefunden:	54,67 % C;	2,49 % H;	15,01 % N.

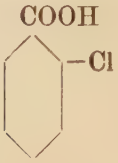
Das 1,3-Dinitroakridon löst sich in verdünnter, warmer Natronlauge mit dunkelroter Farbe; beim Erkalten fällt es als Natriumsalz in Form von schönen Kristallen aus. Das 1,3-Dinitroakridon ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und Äther, wenigstens beim Erwärmen, und sehr leicht löslich in heissem Nitrobenzol und Eisessig.

5. Orthochlortoluol.

In einem Rundkolben von 1½ Liter Inhalt fügt man zur Lösung von 44 gr. Cuprichlorid in 100 gr. (33 %iger) roher Salzsäure und 20 ccm. Wasser, 15 gr. Zinkblechstreifen hinzu und erhitzt zum Sieden bis die anfangs dunkelbraune Lösung hellbraun gefärbt ist und das gebildete Cuprochlorid sich als farblose Kristallhaut auszuscheiden beginnt. Unterdessen gibt man in ein Becherglas ca. 600 gr. Eis, giesst unter Rühren 150 ccm. rohe Salzsäure hinzu, worauf die Temperatur auf — 18 ° sinkt und rührt hierauf 50 gr. Orthotoluidin ein. Dasselbe löst sich zuerst auf und scheidet sich alsbald als salzsaures Salz aus in Form eines weissen Kristallmehles. Man fügt nun ziemlich schnell eine Lösung von 33,5 gr. Natriumnitrit, in 100 ccm. Wasser gelöst, unter kräftigem Rühren hinzu, worauf das ausgeschiedene Chlorhydrat wieder in Lösung geht. Die Temperatur bleibt bei dieser Operation unter 0 °. Jodkaliumstärkepapier soll schwach gebläut werden. Die klare Diazoniumlösung giesst man rasch in die unterdessen fast völlig entfärbte, heisse Cuprochloridlösung, indem man durch Erhitzen dafür sorgt, dass die Temperatur nicht unter 30 ° fällt. Das Orthochlortoluol scheidet sich unter kräftiger Stickstoffentwicklung als braunes Oel ab. Man treibt nun dasselbe mit Wasserdampf über, fügt zum Destillat etwas Natronlauge, um gleichzeitig gebildetes Ortho-Kresol aufzulösen und trennt dann das schwach rötlich gefärbte Orthochlortoluol von der alkalischen Lösung im Scheidetrichter.

Auf diese Art erhält man 48 gr. Rohprodukt, welches durch kurzes Erhitzen mit einigen Gramm geschmolzenen Calciumchlorids entwässert, bei der darauf folgenden Destillation 46 gr. reines bei 155—156 ° siedendes farbloses Orthochlortoluol ergibt.

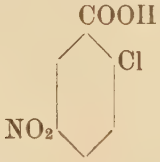
6. Orthochlorbenzoësäure.



Zur Darstellung von Orthochlorbenzoësäure werden 80 gr. Orthochlortoluol und 240 gr. Kaliumpermanganat in 8 Liter Wasser in einem Kupferrecipienten, versehen mit aufsteigendem Kühler, während 7—8 Stunden zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos erscheint. Zum Schlusse wird etwas Alkohol zugegeben, um das Kaliumpermanganat schneller zu reduziren. Nachdem die Flüssigkeit entfärbt ist, wird das überschüssige Chlortoluol abdestillirt. Alsdann filtrirt man vom ausgeschiedenen Braunstein ab, der einige Male mit heissem Wasser gut ausgewaschen wird. Nachdem dann das Filtrat bis auf etwa 300 ccm. eingedampft worden ist, fällt man die freie Säure in der Hitze mit konzentrirter Salzsäure aus, filtrirt ab und wäscht gut mit heissem Wasser nach, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. Die Säure trocknet man bei 105°—110°. Man erhält eine Ausbeute von ca. 90 % Orthochlorbenzoësäure, welche bei 136°—138° schmilzt, eine weisse Farbe besitzt und vollkommen rein genug ist zur weitern Verarbeitung. Durch Eindampfen der Mutterlauge lässt sich noch mehr Säure gewinnen. Die Orthochlorbenzoësäure ist in der Hitze löslich in Wasser, schon in der Kälte aber in Alkohol, Äther, Eisessig, ferner in konzentrirter Schwefelsäure und Natronlauge, ohne Färbung.

---

7. Mononitrochlorbenzoësäure.



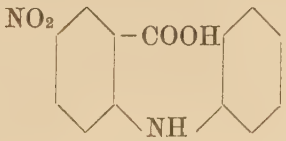
Zur Herstellung dieses Körpers ging ich von der Orthochlorbenzoësäure aus, welche zuerst von *Hübner* [1]) durch Erhitzen mit

[1]) A. 222. 195

rauchender Salpetersäure in Mononitrochlorbenzoësäure übergeführt worden ist. Besser als nach der *Hübner*'schen Vorschrift bewirkt man die Nitrirung folgendermassen: 8 gr. Orthochlorbenzoësäure werden in 120 gr. konzentrirter Schwefelsäure gelöst und dann auf dem Wasserbade bis auf 40°—50° erwärmt. Zu dieser Lösung gibt man dann 3,5 gr. fein gepulvertes Kalciumnitrat (2 Moleküle), indem man die Flüssigkeit gut durchschüttelt. Dann wird auf 70°—80° erhitzt und schliesslich nach dem Erkalten auf ca. 250 gr. Eis gegossen: d. h. man verwendet an Eis die doppelte Quantität der Schwefelsäure. Die Mononitrochlorbenzoësäure scheidet sich als weisses Pulver aus; man saugt ab und wäscht gut mit Wasser nach bis das Filtrat neutral reagirt. So erhielt ich 9 gr. eines bei 162° schmelzenden Produktes. Durch einmaliges Umkristallisiren aus heissem Wasser gewann ich die Mononitrochlorbenzoësäure als schöne, glänzende, weisse Nadeln, vom Schmelzpunkt 164°. Die Säure ist leicht löslich in warmem Wasser, Schwefelsäure, Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig.

Die gewonnene Mononitrochlorbenzoësäure diente mir zur Darstellung der Mononitrodiphenylamincarbonsäure.

8. Mononitrodiphenylamincarbonsäure.



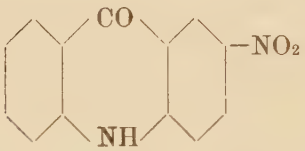
Die Nitrochlorbenzoësäure wurde ohne weitere Reinigung mit 1½ Gewichtsteilen Anilin nach den Angaben von *Græbe* und *Lagodzinski* [1]) auf 170°—175° erhitzt. Bald beginnt die Reaktion, welche durch schwaches Erwärmen während einiger Zeit befördert wird, wobei sich aber die Temperatur gewöhnlich bis zum Siedepunkt des Anilins steigert. Man entfernt den Brenner und überlässt das Gemisch sich selbst. Nach kurzer Zeit erstarrt es, und nach dem Erkalten wird es zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure behandelt. So erhielt ich eine Ausbeute von 92 % der Theorie.

[1]) A. 276. 40

Zur vollständigen Reinigung wird die Mononitrodiphenylamincarbonsäure in das gut kristallisirende Natriumsalz übergeführt. Zu diesem Zwecke löst man die erhaltene Mononitrodiphenylamincarbonsäure in verdünntem Natriumcarbonat, filtrirt heiss ab und gibt zum Filtrat eine 30 %ige Kochsalzlösung, worauf das Natriumsalz als goldgelber Niederschlag ausfällt. Wenn man diesen mit wenig heissem Wasser zu einem Brei anrührt und konzentrirte Salzsäure hinzusetzt, so erhält man die reine Säure. Sie schmilzt bei 254°—256°, ist in heissem Wasser löslich mit gelblicher Farbe, weniger leicht in Alkohol und Äther. In Benzol, Eisessig, Schwefelsäure und Natronlauge ist die Säure sehr leicht löslich; die alkalische Lösung weist eine schöne Rotfärbung auf.

---

9. 3-Mononitroakridon.



Aus der Mononitrodiphenylamincarbonsäure wurde das Mononitroakridon dargestellt durch Kondensation mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid.

Man löst 1 gr. von obiger Säure mit 1 gr. Phosphorpentachlorid in 15 gr. thiophenfreiem Benzol auf und erhitzt während ca. ½ Stunde auf dem Wasserbade, bis zur vollständigen Lösung. Nach dem Erkalten fügt man der Lösung 2 gr. Aluminiumchlorid bei und erhitzt nun so lange bis ein Farbenumschlag der Flüssigkeit eintritt. Hierauf lässt man abermals erkalten, setzt einige Tropfen konzentrirte Salzsäure hinzu und treibt das Benzol mit Wasserdampf über.

Nach einiger Zeit der Ruhe scheidet sich aus der Lösung ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag ab; man saugt ab, löst in wenig verdünnter Natriumcarbonatlösung, filtrirt vom Ungelösten ab und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure unveränderte Mononitrodiphenylamincarbonsäure wieder aus. Das im Natriumcarbonat unlösliche Mononitroakridon behandelt man mit heissem Wasser und kristallisirt dann aus Nitrobenzol um, wobei sich eine Ausbeute von

ca. 60 % ergibt. Das Produkt kristallisirt in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 259 ° schmelzen.

Aus der Analyse ergibt sich folgendes Resultat:

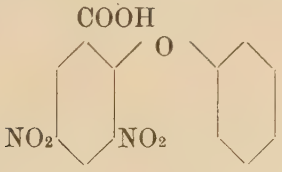
0,1550 gr. Substanz: 0,3691 gr. CO_2, 0,0440 gr. H_2O
0,1646 gr. Substanz: 16,2 ccm. N (14 °, 725 mm.)

$C_{13}H_8O_3N_2$

Berechnet: C = 65,00 %; H = 3,03 %: N = 11,66 %
Gefunden: C = 64,94 %; H = 3,17 %; N = 11,59 %

Das 3-Mononitroakridon ist leicht löslich in konzentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Mit gelber Färbung löst es sich in verdünnten Mineralsäuren. Wenig löst sich das Produkt in Äther, besser in Alkohol. Sehr leicht löslich ist es in Benzol und Nitrobenzol, wie auch in Eisessig. Alle drei Lösungsmittel färbt es gelb.

10. 3,5-Dinitro-2-phenyläthersalicylsäure.



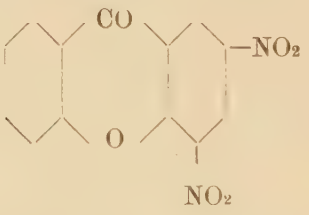
Man erhält dieses Kondensationsprodukt, indem man Dinitroorthochlorbenzoësäure mit Phenol kondensirt. Nach mannigfachen Versuchen fand ich, dass sich das Endprodukt am besten unter folgenden Bedingungen bildet:

Man erhitzt 10 gr. Natriumphenolat auf freier Flamme bis zu einer Temperatur von ca. 140 °— 145 °. Das Natriumphenolat bereitete ich mir durch Auflösen von 0,2 gr. metallischem Natrium in 9,8 gr. geschmolzenem Phenol. In die auf 145 ° erwärmte Schmelze trägt man nach und nach 1 gr. fein gepulverte Dinitrochlorbenzoësäure ein. Dann wird die Temperatur bis auf 170 ° gesteigert, wobei sich oftmals schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten ein brauner Körper ausscheidet, der sofort fest wird. Nach dem Erkalten wird diese Substanz gut mit Äther ausgekocht, abgesaugt und auf dem Wasser-

bade getrocknet. Erhitzt man den Körper, welcher das Natriumsalz der 3,5-Dinitro-2-phenyläthersalicylsäure darstellt, so zersetzt er sich unter Feuererscheinung explosionsartig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 300 °. Um zur freien Säure zu gelangen, löst man das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser und fällt die Dinitrophenyläthersalicylsäure mit konzentrirter Salzsäure aus. So erhielt ich eine Ausbeute von 90 % der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure in Form von glänzenden, weissen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 151 °.

Die Dinitrophenyläthersalicylsäure ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber sehr leicht in heissem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

11. 2,4-Dinitroxanthon.



Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid auf Dinitrophenyläthersalicylsäure gelangte ich zum Dinitroxanthon.

Man löst 1 gr. Dinitrophenyläthersalicylsäure in 15 gr. thiophenfreiem Benzol auf und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung. Hierauf fügt man 0,8 gr. Phosphorpentachlorid hinzu und digerirt ca. ½ Stunde. Nach dem Erkalten versetzt man die Lösung mit 1,5 gr. Aluminiumchlorid und erhitzt nun von Neuem bis zur Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten setzt man einige Tropfen konzentrirte Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und destillirt das Benzol ab. Wenn das Benzol entfernt ist, scheidet sich ein gelbbrauner, kristallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und gut mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Den Niederschlag zieht man mit verdünnter Natriumcarbonatlösung aus, zur Entfernung von unveränderter Dinitrophenyläthersalicylsäure. Nachdem der Rückstand noch gut mit Alkohol ausgewaschen war, ergab

sich eine Ausbeute von 80 % Dinitroxanthon mit einem Schmelzpunkt von 205 °. Durch Umkristallisiren aus Alkohol oder noch besser aus Eisessig erhält man das Dinitroxanthon in Form von hellgelben, schönen Flöckchen, deren Schmelzpunkt sich durch diese Reinigung auf 210 ° erhöht.

Die Analyse ergab:

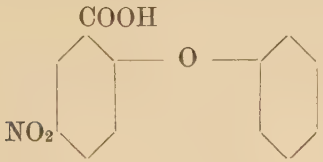
0,1426 gr. Substanz: 0,2846 gr. CO_2, 0,0272 gr. H_2O
0,1376 gr. Substanz: 12 ccm. N (16 °, 726 mm.)

$C_{13}H_6O_6N_2$

Berechnet: C = 54,545 %; H = 2,097 %; N = 9,79 %
Gefunden: C = 54,43 %; H = 2,13 %; N = 9,73 %

Das 2,4-Dinitroxanthon ist in Wasser unlöslich. In heissem Alkohol ist es ziemlich löslich und zwar leichter als in Äther. In Benzol und Eisessig löst es sich mit gelber Farbe, während dem es in konzentrirter Schwefelsäure eine braune Färbung hervorruft.

12. Mononitrophenyläthersalicylsäure.



Die Darstellung dieses Mononitroderivates gelingt viel weniger leicht als diejenige der Dinitrophenyläthersalicylsäure. Ich versuchte zuerst die Mononitrophenyläthersalicylsäure analog darzustellen wie die Dinitrosäure, erhielt aber trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen immer unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Schliesslich gelang es mir die Säure auf folgendem Wege herzustellen:

In 10 gr. Phenol, die sich in einem Kölbchen von 150 ccm. Inhalt befanden, löste ich 0,4 gr. metallisches Natrium auf und erhitzte auf 140 °. Hierauf gab ich 1 gr. fein pulverisirte Mononitrochlorbenzoësäure hinzu, indem ich die Temperatur auf 165 °—175 °

erhöhte. Das Gemisch erstarrte plötzlich. Ich erhitzte nun noch während ca. 1 Stunde auf dem Oelbad, wobei die Temperatur aber nicht über 185 ° steigen darf. Nachdem der Inhalt des Kölbchens wieder flüssig geworden ist, gibt man etwas metallisches Kupferpulver als Katalysator hinzu. Das Gemisch erstarrte von neuem zu einer dunkelbraunen, breiartigen Masse; dieselbe wird abgesaugt, mit Äther ausgekocht und nachher in möglichst wenig Wasser gelöst. Durch konzentrirte Salzsäure fällt man schliesslich die Monitrophenyläthersalicylsäure in Form eines braungelben Pulvers aus. Ausbeute 0,7 gr. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkristallisiren aus Eisessig bei 170 °—172 °.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab:

0,1890 gr. Substanz: 9,8 ccm. N (19 °, 737 mm.)

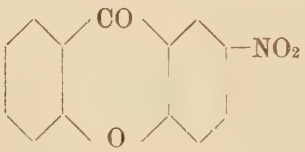
$C_{13}H_9O_5N$

Berechnet: 5,44 % N
Gefunden: 5,53 % N

Das Produkt ist unlöslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Benzol, Eisessig und konzentrirter Schwefelsäure. In Natronlauge löst sich die Mononitrophenyläthersalicylsäure mit gelblich-grüner Farbe.

---

13. 2-Mononitroxanthon.



Man löst 1 gr. Mononitrophenyläthersalicylsäure in 12—15 gr. thiophenfreiem Benzol mit 1 gr. Phosphorpentachlorid auf und erhitzt während einer halben Stunde auf dem Wasserbade bis zum Sieden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit gibt man 2 gr. Aluminiumchlorid hinzu und erhitzt von neuem so lange, bis die Lösung sich dunkelbraun färbt, d. h. bis die Reaktion beendet ist. Alsdann versetzt man mit etwas konzentrirter Salzsäure und 30 ccm. Wasser und destillirt das Benzol ab, indem man den Kolben heftig umschüttelt, um ein

Verharzen des Produktes zu verhindern. Es scheidet sich nun ein kristallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wird. Man befreit das Produkt von noch beigemengter Mononitrophenyläthersalicylsäure, indem man es mit Natriumcarbonat auszieht. Der mit Alkohol ausgewaschene Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt, wobei man eine Ausbeute von 0,7 gr. schöner, blassgelber Nadeln erhält. Das 2-Mononitroxanthon schmilzt bei 208 °.

Die Verbrennung lieferte folgend Daten:

0,1401 gr. Substanz: 0,3330 gr. CO_2; 0,0381 gr. H_2O
0,1552 gr. Substanz: 8,2 ccm. N (17°, 720 mm.)

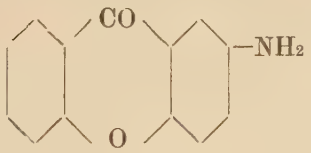
$C_{13}H_7O_4N$

Berechnet: C = 64,73 %; H = 2,90 %; N = 5,80 %
Gefunden: C = 64,83 %; H = 3,04 %; N = 5,82 %

Das 2-Mononitroxanthon ist in Wasser unlöslich. Äther und Alkohol lösen nur ganz geringe Spuren auf, wogegen Benzol und Eisessig reichliche Mengen aufnehmen. Natronlauge löst nicht. Die Lösung in konzentrirter Schwefelsäure zeigt grünliche, schwache Fluorescenz.

---

14. 2-Amidoxanthon.



Man gibt in ca. 8—10 ccm. Alkohol die berechnete Menge Stannochlorid (2 gr.) nebst ca. 2 ccm. konzentrirter Salzsäure und erhitzt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung. Dann trägt man 0,5 gr. Mononitroxanthon in die Flüssigkeit ein, worauf man ca. $^1/_2$ Stunde erhitzt, da sich das Mononitroxanthon nur sehr schwer löst. Man kocht nun so lange, bis die Lösung eine klare, hellgelbe Farbe annimmt und alles Mononitroxanthon reduzirt ist. Beim Erkalten scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkelgelber Niederschlag

aus, den man gut absaugt, in Alkohol löst und mit Amoniak zersetzt. Stannihydroxyd scheidet sich aus; man filtrirt und dampft das Filtrat ein, bis das 2-Amidoxanthon in schönen, dunkelgelb gefärbten Kristallnadeln ausfällt. Die Ausbeute beträgt 0,48 gr. Durch Umkristallisiren aus Eisessig erhält man das Produkt vollständig rein; es schmilzt dann bei 214 °.

Die Analyse ergab:

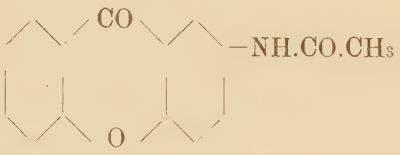
0,0980 gr. Substanz: 0,2653 gr. CO_2, 0,0384 gr. H_2O
0,1220 gr. Substanz: 7,4 ccm. N (15°, 726 mm.)

$C_{13}H_9O_2N$

Berechnet: C = 73,93 %; H = 4,26 %; N = 6,63 %
Gefunden: C = 73,82 %; H = 4,38 %; N = 6,79 %

Das 2-Amidoxanthon ist etwas löslich in heissem Wasser; leicht löst es sich in Alkohol und Äther mit grüngelber Farbe, ebenso in Eisessig und Benzol. Die Lösung in konzentrirter Schwefelsäure zeigt starke, grünlichgelbe Fluorescenz. Natronlauge löst den Körper nicht auf.

15. 2-Acetamidoxanthon.



Zur Darstellung des Acetamidoxanthons benutzte ich die gewöhnliche Methode der Acetylirung, indem ich 0,3 gr. der Substanz in Essigsäureanhydrid auflöste und ca. ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzte. Unterdessen fügte ich der Lösung etwas Natriumacetat zu. Nach dem Erkalten färbt sich die Flüssigkeit gelblich. Ich engte die Lösung etwas ein und beförderte die Ausscheidung des Acetamidoxanthons durch Hinzugeben von Wasser. Der Körper fällt alsdann als kristallinisches Pulver mit gelbbrauner Farbe aus. Aus Eisessig lässt er sich leicht umkristallisiren.

Ich erhielt eine Ausbeute von 0,25 gr. 2-Acetamidoxanthon vom Schmelzpunkt 267 °.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab:

0,0990 gr. Substanz 5,0 ccm. N (11°,57 2 mm.)

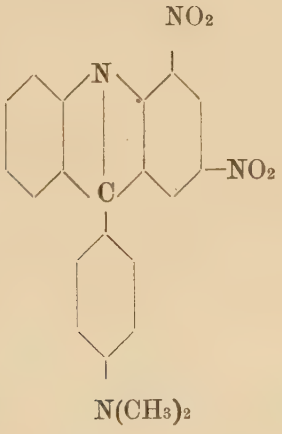
$C_{15}H_{11}O_3N$

Berechnet: N = 5,53 %
Gefunden: N = 5,74 %

Das 2-Acetamidoxanthon ist unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther. Nur wenig löst es sich in Benzol mit Rosafärbung; in Eisessig löst es sich mit gelber Farbe. Die Lösung in konzentrirter Schwefelsäure weist eine grünliche Fluorescenz auf. In Natronlauge ist das Acetamidoxanthon unlöslich.

---

16. Dimethyl-4'-amino-5-phenyl-1,3-dinitroakridin.



Zur Darstellung dieses Produktes ging ich aus vom Dinitroakridon. Ich condensirte dasselbe mit Dimethylanilin unter Zuhülfenahme von Phosphoroxychlorid. Dabei entsteht das Dimethyl-4'-amino-5-phenyl-1,3-dinitroakridin.

Man erhitzt 1 gr. 1,3-Dinitroakridon mit 6 gr. Dimethylanilin bis zur vollständigen Lösung des Dinitroakridons. Alsdann lässt man

erkalten und gibt zu der Mischung 1 gr. Phosphoroxychlorid. Man digerirt nun auf dem Wasserbad während 1½ Stunden, wobei sich die Flüssigkeit rotbraun zu färben anfängt. Man verdünnt die Lösung mit ca. 20 ccm. Alkohol, gibt einige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzt noch kurze Zeit bis zum Sieden. Alsdann treibt man das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf weg. Das Produkt fällt als dunkelrotes, fast schwarzes Pulver aus. Man saugt ab und behandelt den Rückstand auf dem Filter mit konzentrirter Salzsäure. Durch Eindampfen des Filtrates erhält man einen kristallinischen, roten Niederschlag, dessen Ausscheidung durch Zusatz von Wasser beschleunigt wird. Ich gewann so 0,6 gr. des Körpers d. h. 43% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Dimethylaminophenyldinitroakridins liegt bei 270—272°.

Vollständig rein erhält man den Körper durch Umkristallisiren aus Benzol oder Nitrobenzol in Form von schönen Kristallen, die die Farbe von Kaliumpermanganat haben.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

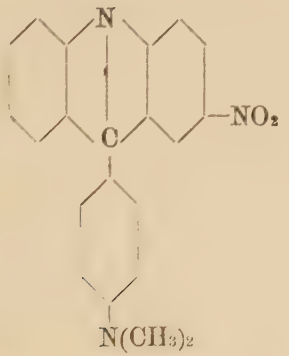
0,1039 gr. Substanz: 0,2460 gr. CO_2, 0,0426 gr. H_2O
0,1676 gr. Substanz: 21,5 ccm. N (15°, 732 mm.)

$C_{21}H_{16}O_4N_4$

Berechnet: C = 64,94 %; H = 4,41 % N = 14,43 %
Gefunden: C = 64,60 %; H = 4,50 % N = 14,48 %

Das Dimethylaminophenyldinitroakridin ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, schwach löslich in Alkohol und Äther. Mit Benzol entsteht eine blutrote Färbung, ebenso zeigt die Lösung in Eisessig eine carminrote Farbe. Beide Lösungen weisen eine schwache grünliche Fluoreszenz auf. Konzentrirte Schwefelsäure löst das Produkt leicht auf, wobei eine wundervolle gelblichgrüne Fluorescenz auftritt; in verdünnten Mineralsäuren löst sich das Akridinderivat mit gelber Farbe. Am besten löst sich das Produkt in Nitrobenzol.

17. Dimethyl-4'-amino-5-phenyl-3-mononitroakridin.



Man erwärmt auf freier Flamme 2 gr. Mononitroakridon mit 15 gr. Dimethylanilin 1½ Stunden, bis alles Nitroakridon in Lösung gegangen ist. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, giesst man 3 gr. Phosphoroxychlorid hinzu und kocht alsdann von neuem auf dem Wasserbade während ca. 1 Stunde. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit ca. 30 ccm. Wasser, gibt einige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzt noch kurze Zeit. Man zersetzt alsdann mit Natriumacetat und treibt das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf weg und filtrirt. Um das Produkt zu reinigen, löst man es in Benzol und fällt es aus diesem mittelst Ligroin wieder aus. Man bekommt so eine Ausbeute von 1,6 gr. schöner, roter Blättchen, die aber leicht verwittern, unter Verflüchtigung des Kristallbenzols.

Der Schmelzpunkt liegt bei 255°.

0,1077 gr. Substanz: 0,2899 gr. CO_2; 0,0511 gr. H_2O
0.1731 gr. Substanz: 18,5 ccm. N (14°, 737 mm.)

$C_{21}H_{17}O_2N_3$

Berechnet: C = 73,46 %; H = 4,95 %; N = 12,24 %
Gefunden: C = 73,41 %; H = 5,30 %; N = 12.21 %

Das Dimethylaminophenylmononitroakridin löst sich in konzentrirter Schwefelsäure und verdünnten Mineralsäuren mit grünlicher Fluorescenz. Es ist sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Leicht löst es sich in Toluol, Nitrobenzol und Anilin.

Diese Lösungen weisen eine rotgelbe Farbe auf, währendem der Körper sich in Eisessig mit dunkelblauer Farbe löst.

II. Teil.

Studien über die Darstellung aliphatischer, ungesättigter Amine.

THEORETISCHER TEIL.

Die ersten Versuche ein ungesättigtes, aliphatisches Amin darzustellen, wurden ausgeführt von *S. Gabriel* und *R. Stelzner.*[1]) Ausgehend von Bromäthylaminen gelangten die genannten Forscher zum Vinylamin, und es lag nun nahe, auch das nächsthöhere Glied dieser Reihe, das Allyl- und Isoallylamin synthetisch darzustellen, welch letzteres bisher von *Ph. Hirsch*[2]) nur in sehr verdünnten Lösungen erhalten worden war. *Gabriel* und *Hirsch* benutzten zur Darstellung des Isoallylamins[3]) das Propylamin resp. dessen Bromderivat. Herr Prof. Dr. *Fichter* gab mir die Anregung den synthetischen Aufbau der ungesättigten, aliphatischen Amine auf einem andern Wege, nämlich von den Fettsäuren aus, zu versuchen. Dass mir dies nicht gelungen ist, wird sich im Verlauf meiner Untersuchung zeigen.

Um meine Aufgabe zu lösen, standen mir zwei Wege offen:

a) Die Methode von *Hofmann,* welche darauf beruht, dass die Säureamide beim Behandeln mit Brom in Bromamide und durch die gleichzeitige Einwirkung von Alkali in primäre Amine übergeführt werden.

b) Die von *Curtius*[4]) bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Hydrazide und Azide organischer Säuren beschriebene Reaktionsfolge.[5])

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einen organischen Säureester gelangte *Curtius* ganz allgemein zum Säurehydrazid, indem

[1]) B. 28, 2929
[2]) B. 23, 969
[3]) B. 29, 2747
[4]) B. 14, 2725. B. 15, 407, 752. B. 17, 1407. B. 18, 2734.
[5]) J. pr. (2) 50, 275

die Oxalkylgruppe des Esters ersetzt wird durch den Hydrazinrest $NH\text{-}NH_2$. Anstatt der Säureester kann man auch Säureamide, Säurechloride und Säureazide in Reaktion treten lassen. In allen Fällen vollzieht sich die Einwirkung unter Bildung derselben Acidylhydrazide.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen:

$$H.COOC_2H_5 + (NH_2.NH_2,\ H_2O) = H.CONH.NH_2 + C_2H_5.OH + H_2O$$

$$CH_3.CO.Cl + 2\,(NH_2.NH_2,\ H_2O) = CH_3.CO.NH.NH_2 + N_2H_5\,Cl + H_2O$$

$$C_6H_5.CON\begin{matrix}/N\\ \|\\ \backslash N\end{matrix} + 2\ (NH_2.NH_2,\ H_2O) = C_2H_5.CO.NH.NH_2 + N_2H_5\,N\begin{matrix}/N\\ \|\\ \backslash N\end{matrix} + H_2O$$

Im allgemeinen wird durch anhaltendes Erwärmen auf ca. 100° C. der Alkoholrest des Säureesters, das Chloratom der Säurechloride, sowie der Ammoniakrest der Amide glatt durch den Hydrazinrest ersetzt. In der Mehrzahl der Fälle wird man zur Darstellung der Hydrazide von den Säureestern ausgehen, da diese im Vergleich zu den Chloriden und Aziden die leichter zugänglichen Ausgangsmaterialien darbieten. Vom Hydrazid gelangte *Curtius* [1]) mittelst salpetriger Säure zum Azid, indem zunächst intermediär ein Nitrosamin entsteht, welches alsdann unter Wasseraustritt in den Ester der Stickwasserstoffsäure übergeht.

Z. B.

Benzhydrazid — Nitrosobenzhydrazid

$$C_6H_5.CO.NH.NH_2 + NOOH = C_6H_5.CON(NO).NH_2 + H_2O$$

$$C_6H_5.CON.(NO).NH_2 \longrightarrow C_6H_5.CO - N\begin{matrix}/N\\ \|\\ \backslash N\end{matrix} + H_2O$$

Nitrosobenzhydrazid — Benzazid

Lässt man nun Körper wie Wasser, Alkohol oder Halogene auf Säureazide einwirken, so wird durch diese Mittel der Rest N_3 glatt zerlegt unter Abspaltung von Stickstoff, wobei das eine Stickstoffatom der Verbindung erhalten bleibt. Hierbei vollzieht sich aber eine cha-

[1]) B. 27,778

rakteristische Umlagerung, indem das Stickstoffatom an den Kohlenwasserstoffrest wandert und nunmehr in dem neuen Produkt die Verbindung mit dem Carbonyl resp. dessen Derivat und dem eigentlichen Kern vermittelt. *Curtius* [1]) liess Alkohol auf Benzoylazid einwirken und gelangte so zu einem Phenyläthylurethan. Erwärmt man das Säureazid in alkoholischer Lösung, so tritt eine stürmische Stickstoffentwicklung auf, nach deren Beendigung man in der alkoholischen Lösung das betreffende Urethan vorfindet, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylazid}}{C_6H_5.\ CO.\ N_3} + C_2H_5.\ OH = \underset{\text{Phenyläthylurethan}}{C_6H_5.\ NH.\ COOC_2\ H_5} + N_2$$

Indem das betreffende Urethan mit Salzsäure in Reaktion gebracht wird (am besten unter Druck im Einschlussrohr), tritt intermediär Verseifung ein, es wird Kohlendioxyd abgespalten und es bildet sich das entsprechende Amin.

$$C_6H_5 - NH - COOC_2\ H_5 + HCl + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5 - NH_2.HCl + CO_2 + C_2\ H_5.OH$$

Allgemein liesse sich für den Verlauf des ganzen Prozesses von der Säure bis zum Amin folgendes Reaktionsschema aufstellen:

$$R\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}COO.C_2H_5 + NH_2\text{-}NH_2,\ H_2O \rightarrow R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2$$

$$R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2 + NOOH \rightarrow R\text{-}CO{-}\begin{matrix}\diagup N\\ N \parallel\\ \diagdown N\end{matrix} + C_2H_5.OH \rightarrow$$

$$R\text{-}NH\text{-}COOC_2\ H_5 + HCl \longrightarrow R.\ NH_2$$

wobei R = Alkyl- oder Arylrest bedeutet.

Um zum Hydrazid zu gelangen, arbeitete ich nach der Methode von *Curtius* und führte meine Versuche analog den Angaben von *Schöpfer* und *Schwan,* die diese anlässlich ihrer Arbeiten über Acethydrazid [2]) machten, durch.

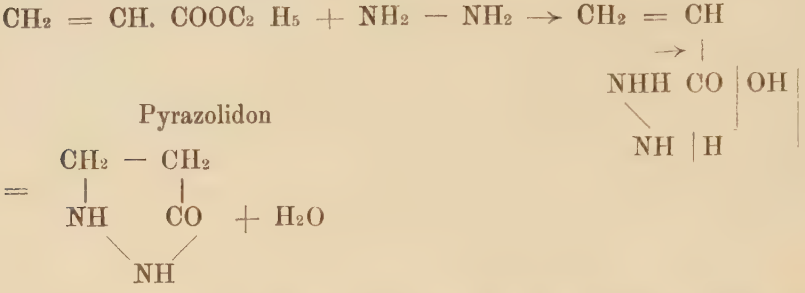
Im Verlauf meiner Untersuchung zeigte es sich aber, dass bei Anwendung einer ungesättigten, aliphatischen Säure, der Crotonsäure, nicht nur die Bildung des Hydrazids, sondern ausserdem eine Addition stattfindet, so dass schliesslich ein anderer Körper, das 3-Methyl-

---

[1]) B. 27, 889

[2]) Jr. pr. 51, 185

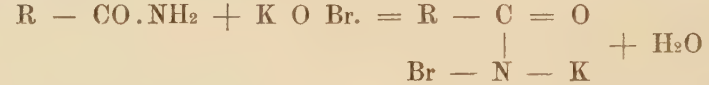
pyrazolidon vorlag. In ganz analoger Weise ist ja auch das einfache Pyrazolidon dargestellt worden von *R. v. Rothenburg*,[1]) durch Kondensation von Akrylsäure resp. deren Estern mit Hydrazinhydrat.



Das 3-Methyl-Pyrazolidon bildet sich ganz analog und zeigt auch die für die Pyrazolidone von *v. Rothenburg* angegebenen Eigenschaften.

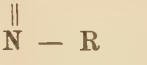
Die vorn unter a) angegebene Methode von *Hofmann* wird jetzt allgemein in modifizirter Weise ausgeführt, indem man Kaliumhypobromit und überschüssiges Kali auf das Säureamid einwirken lässt (*Hoogewerff* und *van Dorp*)[2]).

Für den Verlauf der Reaktion dürfte folgende Gleichung Aufklärung geben:



Das so gebildete Bromamid ist infolge der geringen Affinität des Broms zum Stickstoff labil und geht, indem Br und R ihren Platz tauschen, über in

Durch Abspaltung von Bromkalium erhält man das Isocyanat



welches durch Zusatz von überschüssiger Kalilauge in Amin und Karbonat verwandelt wird.

---

[1]) B. 26, 2972

[2]) Rec. 5, 252

$$R - N = C = O + 2\ KOH = R - NH_2 + K_2CO_3$$

wobei R = Alkylrest bedeutet.

Trotzdem ich befürchtete, dass unter dem Einfluss von Brom und Lauge die doppelte Bindung der ungesättigten Säure zerstört und ich zu einem Körper von folgender Konstitution gelangen würde:

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - COOH$$

wandte ich mich nun doch zum Versuch der Darstellung von Crotonsäureamid.

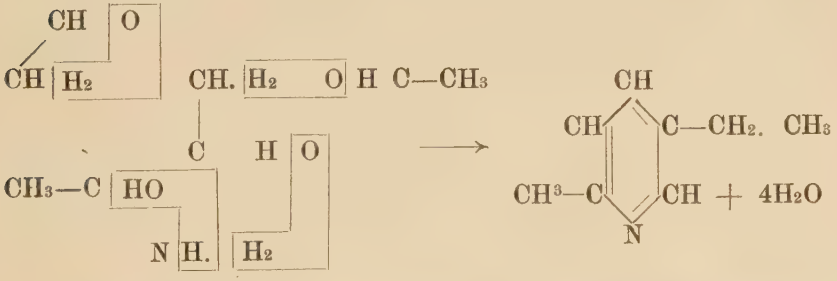
In der Literatur ist ein Crotonsäureamid von *Pinner*[1]) beschrieben, dessen Reinheit allerdings von anderer Seite bezweifelt wird *(Beilstein* und *Wiegand*[2]*)*. Ferner ist die Einwirkung von Ammoniak auf Crotonsäure beschrieben; sie führt nach den Angaben von *Balbiano*[3]) zu β-Aminobuttersäureamid.

Ich arbeitete bei hohen Temperaturen. Die Einwirkung von Ammoniak in Form von Chlorcalciumammoniak auf Crotonsäure führte bei meinen Versuchen allerdings auch nicht zu dem gewünschten Amid, sondern zu einem *Collidin* und zwar zu einem 2-Methyl-5-äthylpyridin (Aldehydcollidin). Durch folgende Gleichung gelangt die Umsetzung zum Ausdruck:

$$CH_3.CH = CH-COOH + NH_3 = CH_3.CH = CH-CONH_2 + H_2O$$

$$CH_3 - CH = CH - COOH + H_2O = CH_3 - COOH + CH_3 - CHO$$

$$4CH_3.CHO + NH_3 \longrightarrow$$



Es entsteht also indermediär unter Einwirkung des Ammoniaks zuerst das Fettsäureamid. Das abgespaltene Wasser wirkt aber auf

[1]) B. 17, 208
[2]) B. 18, 483
[3]) B. 13, 312

die noch nicht in Reaktion getretene Säure ein und es wird dieselbe in Essigsäure und Acetaldehyd zerlegt. Im weitern Verlauf der Umsetzung kondensiren sich 4 Moleküle des entstandenen Acetaldehyds mit einem Molekül Ammoniak unter Austritt von 4 Molekeln Wasser zu dem erwähnten 2-Methyl-5-äthylpyridin. Um sicher zu gehen, dass der erhaltene Körper ein 2-Methyl-5-äthylpyridin sei, wurden seine Eigenschaften mit dem von *Pinner*[1]) und *Krämer* im Fuseloel aufgefundenen Aldehydcollidin verglichen und als identisch befunden. Weiter wurde das 2-Methyl-5-äthylpyridin dargestellt von *Hoffmann*[2]) durch Erhitzen von Glykol mit trockenem Salmiak, von *Baeyer*[3]) und *Ador* beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak, ferner von *Dürkopf*[4]) durch Erhitzen von reinem Aethylidenchlorid mit überschüssigem, konzentrirtem Ammoniak auf 160 °. Dem 2-Methyl-5-äthylpyridin stehen eine Anzahl isomerer Collidine zur Seite. Ich habe mein Produkt als Aldehydcollidin oder 2-Methyl-5-äthylpyridin charakterisirt durch die Darstellung seines Quecksilberdoppelsalzes[5]) und seines schwer löslichen Prikrats (nach *Auerbach*)[6]). Auch der Siedepunkt des von mir erhaltenen Aldehydcollidins stimmte mit dem früher angegebenen überein.

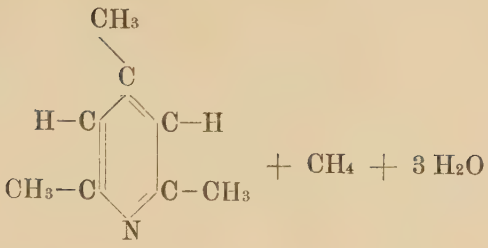
Zur gleichen Zeit machte Herr *A. Kiefer* im hiesigen Laboratorium Kondensationsversuche mit Dimethylakrylsäure und Ammoniak. Er gelangte zu einem ähnlichen Körper wie das 2-Methyl-5-äthylpyridin, nämlich zu einem Trimethylpyridin, indem vorerst das Ausgangsmaterial in Aceton und Essigsäure gespalten wurde und dann 3 Moleküle Aceton sich mit einem Molekül Ammoniak kondensirten.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-COOH+NH_3\rightarrow\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-CH-CONH_2+H_2O$$

$$\rightarrow\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-COOH+H_2O\rightarrow CH_3-COOH+CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CO}}$$

$$3\,CH_3-CO-CH_3+4\,NH_3\longrightarrow$$

[1]) B. 3, 77
[2]) B. 17, 1906
[3]) A. 155, 297
[4]) B. 18, 921
[5]) B. 25, 3480 und A. 155, 294
[6]) B. 28, 1759

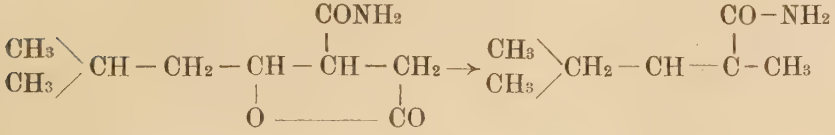


Die Kondensation von Aceton und Ammoniak unter Bildung des symmetrischen Trimethylpyridins ist von *Riehm*[1]) studiert worden.

Das Resultat meiner Versuche ist somit nicht die Gewinnung eines ungesättigten Säureamids, sondern *der Nachweis einer neuen Spaltung der ungesättigten Säuren an Stelle der doppelten Bindung ohne gleichzeitige Oxydation* wie sie bei der Kalischmelze beobachtet wird. Diese Spaltung kann unter Umständen bei Konstitutionsfragen wichtig werden.

Nachdem nun alle bisherigen Versuche fehlgeschlagen hatten, griff ich zu einer Substanz, aus der ungesättigte Fettsäuren leicht dargestellt werden können. Es wurde versucht das Amid der Isobutylparaconsäure und der Phenylparaconsäure zu gewinnen, um dann durch trockene Destillation unter Sprengung des Laktonringes eventuell zum Amid einer ungesättigten, aliphatischen Säure zu gelangen.

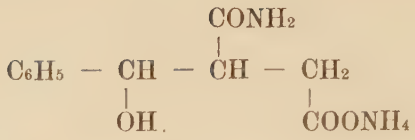
Etwa nach dem Schema:



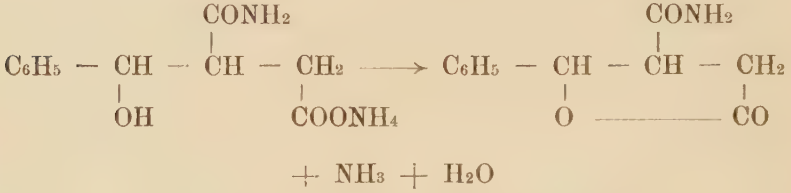
(Allerdings ist ein derartiger Reaktionsverlauf fraglich; denn bei der Destillation der Paraconsäuren wird unter gewöhnlichen Umständen die β-ständige Carboxylgruppe abgespalten.)

Bei der Isobutylparaconsäure gelang es mir das Säureamid darzustellen, doch mangelte es leider an Material, um die Versuche weiter zu führen. Aus dem Chlorid der Phenylparaconsäure erhielt ich aber mit Ammoniak nicht einen Körper von der Konstitution des erwarteten Amids, sondern das Ammoniumsalz des Phenylitamalsäureamids.

[1]) A. 238, 17

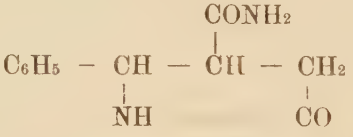


Durch Destillation dieser Substanz im Vacuum wurde alsdann versucht, dieselbe unter Austritt von Ammoniak und Wasser zum Amid zu kondensiren.

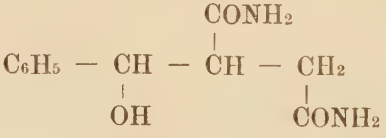


Dabei bot sich allerdings noch die Möglichkeit zu folgenden zwei Körpern zu gelangen:

1. Durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser und intramolekularem Ringschluss zum Imidokörper.



2. Unter Abgabe eines Moleküls Wasser zu einem Diamid:



Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab, dass nicht das Säureamid, sondern das unter 1 genannte Imid vorlag.

Zur Darstellung der Paraconsäureamide brachte ich die generelle Methode in Anwendung. Dieselbe besteht darin, dass man ausgehend von einem Alkalisalz der Säure, dasselbe mittelst Phosphortrichlorid oder Pentachlorid, in selteneren Fällen wohl auch mittelst Phosphoroxychlorid überführt in das entsprechende Säurechlorid, z. B:

$$3\ CH_3 - COONa + PCl_5 = 3\ CH_3 - CO.\ Cl + PO_3\ Na + 2\ NaCl$$

Die Säurechloride sind in den niedern Reihen meistens farblose Flüssigkeiten, in den höhern dagegen farblose, kristallinische Substanzen, deren Siedepunkte und Schmelzpunkte niedriger liegen als diejenigen der entsprechenden Säuren. Um das Säurechlorid von den sich aus dem Phosphorpentachlorid bildenden Nebenprodukten zu trennen, destillirt man es am besten im Vacuum. Ist das betreffende Chlorid gegen Wasser beständig, so dass es nicht verseift wird, so kann man das Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzen, wobei Phosphorsäure und Phosphoroxychlorid entstehen. Nachdem das Säurechlorid durch mehrmaliges Umkristallisiren aus einem indifferenten Lösungsmittel gereinigt ist, bis dass es keine Schmelzpunktserhöhung mehr erfährt, so wird es mittelst Ammoniumcarbonat in das Säureamid übergeführt. Dabei entsteht als Nebenprodukt Ammoniumchlorid, das durch Behandeln mit wenig Wasser entfernt wird. Sollte jedoch das gebildete Säureamid gegen Wasser empfindlich sein, so verfährt man zu seiner Darstellung und Abscheidung folgendermassen: Man stellt eine gesättigte Lösung von Ammoniakgas in einem für das betreffende Chlorid zum voraus ermittelten indifferenten Lösungsmittel her. Als solches kommen etwa in Betracht absoluter Alkohol, Aceton etc. Nach beendigter Sättigung wird das Chlorid eingetragen, wobei sich meistens schon bei gutem Durchschütteln Chlorammonium auszuscheiden beginnt. Von diesem wird abfiltrirt, und aus dem Filtrat kristallisirt alsdann bei vorsichtigem Abdunsten oder längerem Stehenlassen im Vacuumexsiccator das Amid aus. Eventuell kann auch das Chlorid in einem der oben genannten wasserfreien Lösungsmittel gelöst und hierauf trockenes Ammoniak bis zur erfolgten Umsetzung eingeleitet werden.

Die beschriebene Reaktionsweise wird durch folgendes Schema erläutert:

$$R - COOH \longrightarrow R - COONa$$
$$R - COONa + PCl_5 = 3\ R - COCl + PO_3Na + 2\ NaCl$$
$$R - CO\ Cl + 2\ NH_3 = R\text{-}CO\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

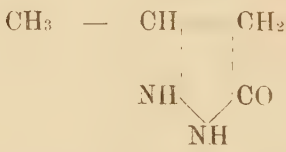
EXPERIMENTELLER TEIL.

1. Darstellung des Crotonsäureäthylesters.

$$CH_3 - CH = CH - COOC_2H_5$$

Ich erwärmte 25 gr. Crotonsäure mit 65 gr. absolutem Aethylalkohol und 1,25 gr. konzentrirter Schwefelsäure (5 % der angewandten Crotonsäure) während 5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in einen mit Eisstücken gefüllten Kolben gegossen. Der dabei sich abscheidende Ester wurde von der übrigen Flüssigkeit getrennt und in Äther aufgelöst. Um den in der Mutterlauge noch enthaltenen Ester zu gewinnen, wurde dieselbe mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit Äther gut ausgeschüttelt und alsdann die verschiedenen Auszüge mit der ätherischen Lösung des Hauptproduktes vereinigt. Hierauf wird mit geglühtem Natriumsulfat gut getrocknet und die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wurde der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei der Crotonsäureäthylester bei einem Siedepunkt von 135°—136° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit überging.

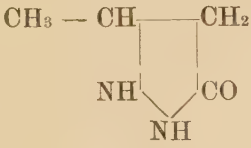
2. 3-Methylpyrazolidon.



Um zum Crotonsäurehydrazid zu gelangen, verwandte ich 14 gr. des gewonnenen Säureesters und 12 gr. Hydrazinhydrat, entsprechend der Gleichung:

$$CH_3 - CH = CH - COOC_2H_5 + NH_2.NH_2, H_2O =$$
$$CH_3 - CH = CH - CO.NH.NH_2 + C_2H_5.OH + H_2O$$

Zu den 12 gr. Hydrazinhydrat ($1^1/_2$ Moleküle), welche sich in einem Kölbchen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler befinden, fügte ich 14 gr. Crotonsäureäthylester langsam in kleinen Portionen hinzu. Das Gemisch wurde am Rückflusskühler während 8—10 Stunden erhitzt und nachher durch eine Kältemischung stark abgekühlt. Trotz aller angewandten Kristallisationsversuche gelang es nicht den Körper fest zu erhalten. — Wenn in dem Reaktionsprodukt das Hydrazid der Crotonsäure vorliegt, so unterscheidet sich dasselbe von den Hydraziden der gesättigten Fettsäuren z.B. vom Acetylhydrazid[1]), das einen schön kristallinischen Körper darstellt. — Ich unterwarf alsdann das Reaktionsgemisch einer fraktionirten Destillation im Vacuum, wobei der grösste Teil des Kolbeninhalts bei einem Druck von 15 mm bei 168—172° als syrupartige fast farblose Masse überging. Dieser Syrup erstarrte bei langem Stehen im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd zu einem steifen Syrup. Die Analyse der Substanz zeigte, dass nicht das gewünschte Crotonsäurehydrazid, sondern ein 3-Methylpyrazolidon von nachstehender Konstitution vorlag:



Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1479 gr. Substanz gaben:

0,2590 gr. CO_2 und 0,1087 gr. H_2O

0,1631 gr. Substanz lieferten 41,6 ccm. N bei 20° C und 732 mm

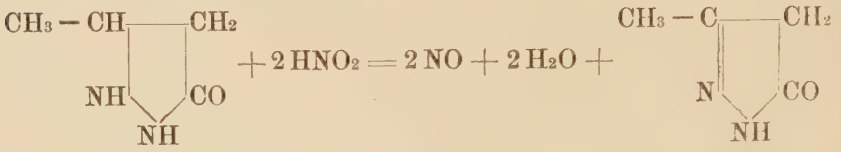
Berechnet für $C_4H_8ON_2$:	Gefunden:
C = 47,16 %	47,75 %
H = 7,71 %	8,22 %
N = 28,00 %	28,19 %

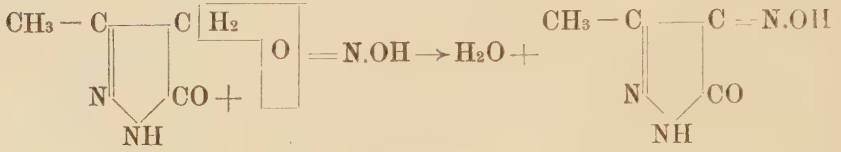
Die Ausbeute betrug 22 % der Theorie.

Das 3-Methylpyrazolidon lässt sich durch seine Eigenschaften folgendermassen charakterisiren:

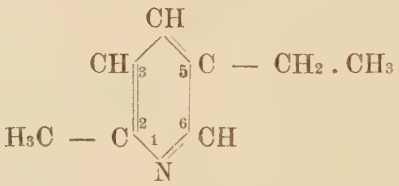
[1]) J. pr. 53, 524

Es besitzt einen scharfen Geruch, ist stark hygroscopisch und zerfliesst mit Wasser. In Salzsäure und Salpetersäure ist es leicht löslich, in Natronlauge dagegen unlöslich. Auf Zugabe von Ferrichlorid tritt eine violetrote Färbung ein. Durch salpetrige Säure wird 4-Isonitrosopyrazolon erzeugt.





3. Einwirkung von Ammoniak auf Crotonsäure bei hoher Temperatur. 2-Methyl-5-Aethylpyridin.



In vier Einschlussröhren erhitzte ich je 3 gr. Crotonsäure mit 5 gr. Chlorcalciumammoniak während 8—10 Stunden im Schiessofen auf 225°—230°. Es entstanden gelbe bis dunkelbraun gefärbte Condensationsprodukte. Durch Ausspühlen mit wenig kaltem Wasser oder Zerschlagen der Röhren löste ich die klebrige, intensiv nach Pyridinbasen riechende Masse heraus und brachte sie in einen Rundkolben, aus dem ich mit Wasserdampf überdestillirte. Gleich anfangs sonderte sich auf dem Wasser in der Vorlage ein hellgelbes Öl ab. Durch Schütteln ballte es sich zu grösseren Öltropfen zusammen, wobei es sich jedoch zeigte, dass das Öl in Wasser ziemlich leicht löslich war. Deshalb ätherte ich das Cohobationswasser gut aus und trocknete die ätherische Lösung mit Kalistückchen. Die Hauptmenge des Äthers

wurde alsdann auf dem Wasserbade abdestilliert; es blieb ein gelbliches Öl zurück, welches der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Der Hauptanteil der gereinigten Flüssigkeit ging bei 174°—176° über und bildete ein farbloses, pyridinartig riechendes Öl. Aus 100 gr. Crotonsäure erhielt ich 4,2 gr. Substanz; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sich die Ausbeute noch steigern lässt, da bei meinem Verfahren nicht unbeträchtliche Mengen des Öles beim Entleeren der Röhren verloren gehen können.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Aus 0,1824 gr. Substanz erhielt ich 0,5299 gr. CO_2 und 0,1487 gr. H_2O

0,1321 gr. Substanz gaben 13,3 ccm. N bei 20° C und 747 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}N$	Gefunden
C = 79,33 %	C = 79,23 %
H = 9,09 %	H = 9,12 %
N = 11,57 %	N = 11,62 %

Um mein Produkt mit dem bekannten Aldehydcollidin zu identifiziren, stellte ich das Quecksilberdoppelsalz und das beschriebene Pikrat dar.

4. Darstellung des Mercurichloriddoppelsalzes des 2-Methyl-5-Aethylpyridins.

$6\,HgCl_2 . C_8H_{11}N . HCl$

F. Auerbach [1]) beschreibt ein Quecksilberdoppelsalz, das aus Aldehydcollidin durch einen grossen Überschuss von Sublimatlösung als ein nach wenigen Augenblicken kristallinisch werdender Niederschlag ausfällt.

Ich löste mein Aldehydcollidin in der theorethischen Menge verdünnter Salzsäure und versetzte alsdann die Lösung mit einem starken Überschuss von Quecksilberchloridlösung. Nach längerem Stehenlassen bildeten sich schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. In Salzsäure ist das Doppelsalz leicht löslich, was bei seiner Darstellung zu beachten ist, da verhältnismässig geringe Mengen freier Salzsäure genügen, um eine Fällung zu verhindern.

[1]) Ber. 25. 3486.

Eine Quecksilberbestimmung (als Sulfid) gab folgende Zahlen:

0,2107 gr. Substanz gaben einen Niederschlag von 0,1648 gr. HgS

Berechnet für 6 Hg Cl_2 . C_8 H_{11} N . HCl	Gefunden
67,28 % Hg	67,40 % Hg

5. Darstellung des 2-Methyl-5-äthylpyridinpikrates.

C_8 $H_{11}N$. OH C_6 H_2 $(NO_2)_3$

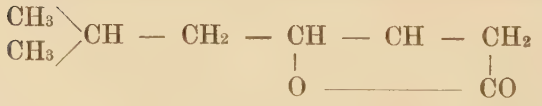
In einem mit aufsteigenden Kühler versehenen Kölbchen löste ich 6 gr. Pikrinsäure in 83 ccm. siedendem Wasser und gab zur Lösung 0,5 gr. meines Aldehydcollidins. Bezüglich dieser Vorschrift vergl. die Angaben von *P. Knudsen* [1]). Nachdem die Base vollständig gelöst war, wurde der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gegossen, worauf beim Erkalten das Pikrat des 2-Methyl-5-äthylpyridins auskristallisirte. Nach dem Umkristallisiren aus heissem Wasser erhielt ich das Pikrat in Form von schönen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 164°. In kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1424 gr. Substanz gaben:
0,2504 gr. CO_2 und 0,0518 gr. H_2O
0,1137 gr. Substanz gaben:
16,1 ccm. N bei 752 mm. und 20° C.

Berechnet für C_{14} H_{14} O_7 N_4	Gefunden:
C = 47,98 %	C = 47,96 %
H = 3,99 %	H = 4,07 %
N = 16,03 %	N = 16,08 %

6. Darstellung der Isobutylparaconsäure.



Zur Darstellung der Isobutylparaconsäure benutzte ich die Methode von *Schneegans* [2]).

[1]) Ber. 28. 1759.
[2]) A. 255. 97.

Ich erhitzte in kleinen Kölbchen, die mit langen Kühlröhren versehen waren, im Verhältnis ihrer Molekulargewichte 86 gr. Isovaleraldehyd, 162 gr. trockenes, bernsteinsaures Natrium und 102 gr. Essigsäureanhydrid auf dem Oelbade während 20 Stunden auf 110° C. Die Masse bräunte sich und entwickelte Kohlensäure. Nach dem Erkalten versetzte ich mit Wasser. Die sich ausscheidende, rotbraune Ölschicht wurde von der wässrigen Lösung getrennt. Alsdann wurde die Lösung noch ausgeäthert und das ätherische Extract mit dem schon gewonnenen, scharfriechenden Oel vereinigt. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde die Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, um die entstandene Säure aufzunehmen. Die schwach gelb gefärbte Lösung säuerte ich mit Salzsäure schwach an, worauf sich die Lactonsäure als Oel ausschied, welches beim Stehen zu Kristallnadeln erstarrte. Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Äther gewann ich den noch gelösten Teil der Säure. Auch aus der ersten wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes liess sich noch eine kleine Menge Isobutylparaconsäure gewinnen, indem mit Salzsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert wurde: das Produkt ist mit Bernsteinsäure vermischt, lässt sich aber von derselben mit Hilfe von Chloroform trennen. Die rohe Isobutylparaconsäure wird aus heissem Wasser umkristallisirt, da die harzartigen Schmieren, die sie begleiten, in Wasser unlöslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Säure, löst sich dann klar auf und scheidet sich beim Erkalten als Oel ab, welches nach einiger Zeit zu langen, verfilzten Nadeln erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisiren erhielt ich die Isobutylparaconsäure vollständig rein vom Schmelzpunkte 124°. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier bilden die Nädelchen eine weisse, seideglänzende Masse.

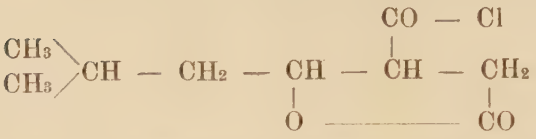
In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin dagegen leicht. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH - CH_2 - CHO + COOH - CH_2 - CH_2 - COOH =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH - CH_2 - \underset{\displaystyle O}{CH} - \underset{\displaystyle CO}{\overset{\displaystyle COOH}{CH}} - CH_2 + H_2O$$

Das Essigsäureanhydrid wirkt als Wasser entziehendes Mittel.

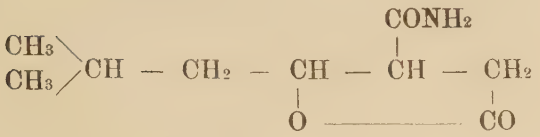
7. Isobutylparaconsäurechlorid.



Zur Darstellung des Säurechlorids führte ich die Isobutylparaconsäure mittelst der berechneten Menge Natriumcarbonat in ihr Natriumsalz über. Dieses stellt, nachdem es bei 100°—120° getrocknet ist, ein feines, weisses Pulver dar. Den ersten Versuch, aus dem Natriumsalz das Chlorid zu gewinnen, führte ich mit Phosphorpentachlorid durch. 3 gr. des isobutylparaconsauren Natriums wurden mit 5 gr. Phosphorpentachlorid in einem trockenen, mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen gut durcheinander geschüttelt. Nach einiger Zeit geht die Reaktion vor sich; es tritt unter starker Wärmeentwicklung plötzliche Verflüssigung ein, wobei zu heftige Temperatursteigerung durch Eintauchen des Kölbchens in Eiswasser verhindert wurde. Alsdann goss ich den Inhalt des Kölbchens in ein anderes mit kleinen Eisstücken bereitstehendes über. Fast momentan schied sich eine weisse, ölige Flüssigkeit ab, welche durch mehrmaliges Umschütteln nach und nach zu einer weissen, zähen Masse erstarrte. In Benzol löste sich der erhaltene Körper leicht auf und kristallisirte daraus in glänzenden, weissen Blättchen aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 117°, also sehr nahe beim Schmelzpunkt der Säure. Eine Analyse zeigte mir dann, dass hier nicht das gewünschte Chlorid, sondern grösstenteils unveränderte Säure vorlag. Es mag bei der Reaktion wohl ein Teil des Natriumsalzes in Chlorid übergeführt worden sein, welches aber durch das Eiswasser wieder verseift wurde. Um diesen Fehler zu vermeiden, verfuhr ich nunmehr folgendermassen:

In einem Fraktionirkölbchen brachte ich das Natriumsalz der Isobutylparaconsäure mit einem kleinen Überschuss von Phosphorpentachlorid zur Reaktion und unterwarf das Gemisch nach dem Erkalten sofort der fraktionirten Destillation im Vacuum. Anfänglich ging bei 15°—20° das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid über. Nach raschem Steigen des Thermometers auf 150°—155° und bei einem Druck von 15 mm. destillirte dann eine zähflüssige, klare Masse über, welche alsbald in der Vorlage fest wurde. Da das so erhaltene Chlorid sehr unbeständig ist, wurde es sofort zum Amid weiter verarbeitet.

8. Isobutylparaconsäureamid.



Direkt in der Vorlage wurde das erhaltene Säurechlorid mit einem Überschuss von Ammoniumcarbonat versetzt, worauf bei gutem Durchschütteln des Gemisches die Reaktion unter schwacher Wärmeentwicklung einsetzte. Der Inhalt des Kölbchens wurde mit wenig kaltem Wasser herausgespült und abgesaugt. Der schwach gelb gefärbte Körper wurde nun getrocknet und eine Probe desselben mittelst Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure untersucht, wobei der charakteristisch gelbe Niederschlag nicht eintrat. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Toluol erhielt ich das Isobutylparaconsäureamid rein in Form von schönen weissen Kristallen, welche einen Schmelzpunkt von 155° zeigten.

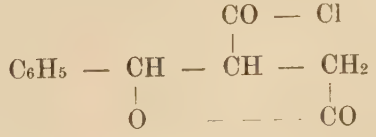
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1150 gr. Substanz gaben:
0,2461 gr. CO_2 und 0,0836 gr. H_2O
0,1211 gr. Substanz lieferten:
8,1 ccm. N bei 20° C. und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_{15}O_3N$:	Gefunden:
C = 58,38 %	C = 58,36 %
H = 8,11 %	H = 8,13 %
N = 7,56 %	N = 7,43 %

Das Isobutylparaconsäureamid ist in kaltem Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

9. Phenylparaconsäurechlorid.



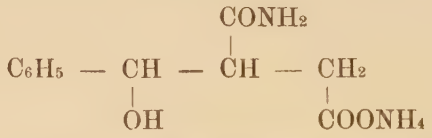
Die Phenylparaconsäure wurde mit Natriumcarbonat in ihr Natriumsalz übergeführt und dieses mittelst Phosphorpentachlorid und

Zersetzen des entstandenen Reaktionsproduktes durch Eiswasser in das Chlorid umgesetzt. Nach Schütteln mit Eis erhielt ich das letztere als gelblich-weisse, klebrige Masse, die beim Trocknen im Vacuumexsiccator vollkommen erstarrte. Zur Reinigung kristallisirte ich den Körper aus thiophen- und wasserfreiem Benzol um. Der Schmelzpunkt des Phenylparaconsäurechlorids liegt bei 86°. Die Ausbeute betrug 67 % der Theorie.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:
0,3154 gr. Substanz gaben 0,0197 gr. Ag Cl

Berechnet für $C_{11}H_9O_3Cl$	Gefunden:
Cl = 15,63 %	Cl = 15,44 %

10. Phenylparaconsäurechlorid und Ammoniak. Ammoniumsalz des Phenyl-Itamalsäureamids.



Um zum Amid der Phenylparaconsäure zu gelangen, behandelte ich das Säurechlorid zunächst mit Ammoniumcarbonat: es zeigte sich jedoch, dass diese Methode keine krystallisirbaren Produkte lieferte, und ich benutzte nun folgenden Weg der Darstellung.

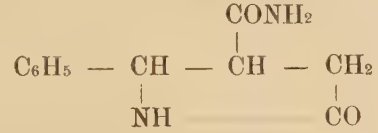
In einem Kölbchen wurden in ca. 50 ccm. absolutem Alkohol 10 gr. Phenylparaconsäurechlorid gelöst. Nachdem alle Substanz vollständig in Lösung gegangen war, wurde gasförmiges, durch gebrannten Kalk getrocknetes, Ammoniak eingeleitet. Sofort bildete sich ein Niederschlag von Ammoniumchlorid, der mit zunehmender Sättigung der Lösung mit Ammoniak sich vermehrte. Die auftretende Wärmeentwicklung wurde durch Eiskühlung auf ein Minimum beschränkt. Nach beendigter Reaktion saugte ich den Niederschlag schnell ab und stellte das Filtrat in den Vacuumexsiccator. Nach einiger Zeit bildeten sich in der Flüssigkeit farblose, glänzende Nadeln. Dieselben wurden getrocknet und aus absolutem Alkohol umkristallisirt. Die erhaltene Substanz ist in Wasser leicht löslich, dagegen unlöslich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln. Wie die Analyse zeigt, liegt nicht ein einfaches Säureamid vor, sondern das Ammoniumsalz des Halbamids der Phenylitamalsäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1988 gr. Substanz gaben:
0,4024 gr. CO_2 und 0,1208 gr. H_2O
0,1233 gr. Substanz gaben:
13,4 ccm. N bei 22° C und 732 mm.

Berechnet für C_{11} H_{16} O_4 N_2	Gefunden:
C = 55,00 %	C = 55,19 %
H = 6,66 %	H = 6,79 %
N = 11,66 %	N = 11,92 %

11. Destillation des Ammoniumsalzes des Halbamids der Phenylitamalsäure; Lactam des Phenylparaconsäureamids.



In einem Fraktionskölbchen wurden 5 gr. des oben beschriebenen Ammoniumsalzes der Vacuumdestillation unterworfen. Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur ging ein klares, dickflüssiges Liquidum über, welches alsbald in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Im Fraktionskölbchen blieb ein verkohlter Rückstand zurück. Nach dem Umkristallisiren des überdestillirten, kristallinischen Körpers aus thiophen- und wasserfreiem Benzol zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von 76°.

In Äther, Alkohol, Benzol und Toluol ist die neue Substanz leicht löslich; in Wasser dagegen nicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1110 gr. Substanz gaben:
0,2642 gr. CO_2 und 0,0607 gr. H_2O
0,1152 gr. Substanz gaben:
14,2 ccm. N bei 23° C und 734 mm.

Berechnet für C_{11} H_{12} O_2 N_2	Gefunden:
C = 64,70 %	C = 64,91 %
H = 5,87 %	H = 6,11 %
N = 13,72 %	N = 13,50 %

Zusammenstellung der Resultate.

1. Dinitrodiphenylamincarbonsäure kondensirt sich durch längeres Kochen mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid zu 1,3-Dinitroakridon.

2. Mononitrodiphenylamincarbonsäure geht durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in 3-Mononitroakridon über.

3. 3,5-Dinitro-2-phenyläthersalicylsäure wurde erhalten durch Kondensation von Natriumphenolat mit Dinitrochlorbenzoesäure.

4. Durch Kondensation von Dinitrophenyläthersalicylsäure und Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid gelangt man zu einem 2,4-Dinitroxanthon.

5. Mononitrochlorbenzoesäure kondensirt sich mit Natriumphenolat bei Anwesenheit von Kupferpulver zur Mononitrophenyläthersalicylsäure.

6. Mononitrophenyläthersalicylsäure erhitzt mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid liefert das 2-Mononitroxanthon.

7. Durch Kondensation von Dinitroakridon mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid gelangt man zu einem Dimethylaminophenyldinitroakridin.

8. Mononitroakridon kondensirt mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid liefert das Dimethylaminophenylmononitroakridin.

9. Crotonsäureäthylester erhitzt mit Hydrazinhydrat liefert statt des zu erwartenden Crotonsäurehydrazids unter Austritt von Wasser das 3-Methylpyrazolidon.

10. Crotonsäure erhitzt mit Ammoniak im Einschlussrohr auf 225°–230° während einiger Stunden, wird in Essigsäure und Acetaldehyd gespalten und der letztere kondensirt sich mit dem Ammoniak zu 2-Methyl-5-äthylpyridin.

11. Von der Isobutylparaconsäure ausgehend gelangt man über ihr Chlorid mittelst Ammoniumcarbonat zu dem Isobutylparaconsäureamid.

12. Phenylparaconsäurechlorid gibt bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak das Ammoniumsalz des Phenylitamalsäurehalbamids.

13. Durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes des Phenylitamalsäurehalbamids gelangt man zum Imid oder Lactam des Phenylparaconsäureamids.

CURRICULUM VITAE.

Ich, *Hans Paul Labhardt,* wurde geboren am 15. März 1880 in St. Gallen, wo ich die Primarschule absolvirte. Meine weitere Ausbildung genoss ich am Gymnasium der Kantonsschule St. Gallen und an der technischen Abteilung der Kantonsschule Frauenfeld, woselbst ich im September 1899 mit Erfolg die Maturitätsprüfung bestand. Ich wandte mich dem Studium der Chemie zu und bezog im Oktober gleichen Jahres als regulärer Studierender das eidgenössische Polytechnikum in Zürich. An den Universitäten Zürich (Wintersemester 1902/03 bis Sommersemester 1905), Genf (Sommersemester 1905 bis Sommersemester 1906) und Basel (Sommersemester 1906 bis Wintersemester 1906/07) setzte ich meine Studien fort und beschloss dieselben im November 1906.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

In Zürich am Polytechnikum: *Treadwell, Bamberger, Pernett, Weber, Rudio, Grubenmann.*

An der Universität: *Werner, Kleiner, Pfeiffer, Grubenmann, Burkhardt.*

In Genf: *Græbe, Ullmann.*

In Basel: *Fichter, Nietzki, Hagenbach-Bischoff, C. Schmidt.*